

⑫ 公開特許公報(A)

平3-179323

⑤Int. Cl.⁵G 02 F 1/1337
C 08 L 79/08
C 09 K 19/56

識別記号

5 2 5
L R E

庁内整理番号

8806-2H
8830-4J
6742-4H

④公開 平成3年(1991)8月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑭発明の名称 液晶配向膜用組成物

⑰特 願 平1-329057

⑱出 願 平1(1989)12月19日

優先権主張

⑳昭63(1988)12月19日㉑日本(JP)㉒特願 昭63-320235

⑳発 明 者 神 戸 貞 男 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

㉑発 明 者 青 木 延 夫 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内

㉒出 願 人 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

㉓出 願 人 日本カーリット株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

㉔代 理 人 弁理士 鈴木 喜三郎 外1名
最終頁に続く

明 細 書

〔産業上の利用分野〕

本発明は液晶配向膜を形成しうる液晶配向膜用組成物に関する。

〔従来の技術〕

液晶表示装置等に用いられる液晶素子には、一般に所定の間隙を有するように対向させて配した透明基板の内側面の透明電極の表面に液晶配向膜が形成されている。この液晶配向膜には、従来のTN方式の液晶装置の場合、ポリイミド膜がよく使用される。ポリイミド膜は、その前駆体のポリアミド酸を有機溶剤に溶解した液晶配向膜用組成物を透明電極上に塗布し、加熱脱水閉環して形成する。

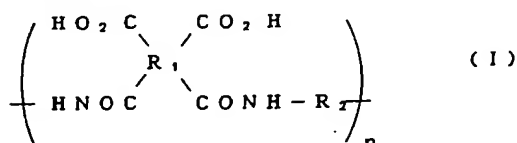
従来、液晶配向膜のポリイミドには全芳香族系ジアミンを原料とするポリイミド膜が使用されてきた。例えば、無水ピロメリト酸と4,4'-ジアニソジフェニルエーテルからなる液晶配向膜用組成物を脱水閉環し得られるポリイミド膜があげられる。この種のポリイミドは配向性が優れているなどの長所があるが、最近注目されている超ね

1. 発明の名称

液晶配向膜用組成物

2. 特許請求の範囲

一般式(I)



(式中、R₁は芳香環または脂環であり、R₂は側鎖に環状置換基を有する芳香環又は側鎖に環状置換基と、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子等を有する芳香環であり、nは正の整数を示す。)

で表されるポリアミド酸を含有することを特徴とする液晶配向膜用組成物。

3. 発明の詳細な説明

じれ複屈折効果(Super Twisted Birefringence Effect : STBEと略す)を利用した液晶表示装置には対応できない。この表示装置は従来のTN型に比較して、コントラスト、視覚特性がきわめて優れているという特長がある。これに用いる配向膜はプレチルト角を高くする必要があるが、従来のポリイミドではプレチルト角が2°以下で、ドメインができディスクリネーションと呼ばれる線欠陥が発生する等良好な表示特性が得られない。従ってSTBE型表示装置で満足のいく表示特性が得られる配向膜として現状では酸化珪素等の無機斜方蒸着膜などが主に用いられていた。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、無機斜方蒸着膜は、液晶に対して選択性があり、全ての液晶組成物の配向を良好に行うことは困難である。また、組立て時の高温加熱処理により配向にムラが生じ歩留りが低下して生産性が悪くなる欠点を有し、配向膜に必要なコントラストおよび視覚特性を満足することができなかった。

n原子を有する芳香環であり、nは正の整数を示す。)

で表されるポリアミド酸を含有することを特徴とする液晶配向膜用組成物である。

本発明の液晶配向膜組成物は、主に一般式(I)のポリアミド酸及びこれを溶解し得る有機溶媒からなり、これを脱水閉環と同時に有機溶媒を揮散させてポリイミド膜とする。

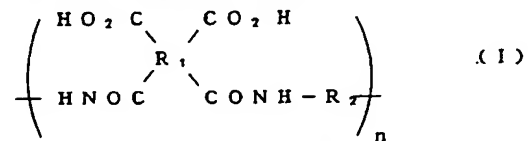
ここで、一般式(I)のポリアミド酸について詳しく述べる。このポリアミド酸は酸無水物と環状置換基を有する芳香族ジアミンとの反応により得られるが、酸無水物としては、例えば無水ピロメリト酸、無水3,3',4,4'-ベンフェニルテトラカルボン酸、無水3,3',4,4'-ベンゾフェニノンテトラカルボン酸、無水シクロペンタテトラカルボン酸、無水2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、無水5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等があげられる。環状置換基を有する芳香族ジアミンは、

(課題を解決するための手段)

本発明者等は上記の様な種々の問題がある無機斜方蒸着膜にかわる、比較的高いプレチルト角を有するポリイミド膜の開発を検討した。従来のポリイミド膜は平面構造のため、プレチルト角が低いと考え、平面から構成分子の一部が立っている様なポリイミド膜を試作すべく、液晶配向膜様組成物について検討した。

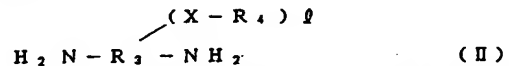
その結果、従来品に比較して、プレチルト角が高く、斜方配向が可能であるポリイミド配向膜を形成することのできる優れた液晶配向膜用組成物を発明するに至った。

すなわち、本発明は一般式(I)



(式中、R₁は芳香環または脂環であり、R₂は側鎖に環状置換基を有する芳香環又は側鎖に環状置換基と、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲ

一般式(II)

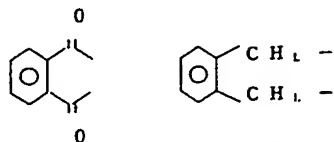


(式中、R₃は芳香環であり、R₄は環状置換基、Xは結合のみか、あるいは炭素、酸素、窒素、イオウの各々またはその組合わせからなる官能基であり、lは1,2,3または4を示す。)で表わされる化合物である。

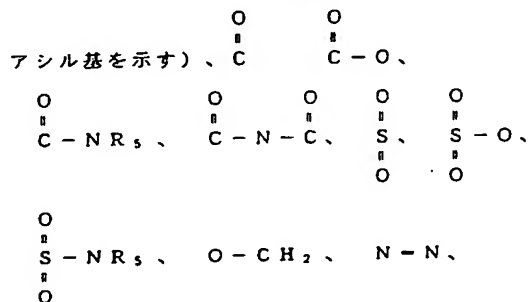
一般式(II)で表わされるジアミンについてさらに詳しく説明する。R₃の芳香環には他の置換基(アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子)があってもよい。ベンゼン環、ナフタリン環、ビフェニル環等があげられる。R₄の環状置換基にはフェニル基、ビフェニル基、テルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基、フェナントリル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフチル基、アントラキノニル基等の芳香族基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルシクロヘキシル基、アダマンチル基等の脂肪族環基、フラニル基、ピリジル基、インドール基

等の複素環基があげられる。

また、環状置換基とXよりなる縮合環が含まれ、
例えば、 0



等があげられる。なおこれらの環状置換基には置換基があってもよい。Xには、 CH_2 、 C_2H_4 、 O 、 S 、 NR (R は水素原子、アルキル基、



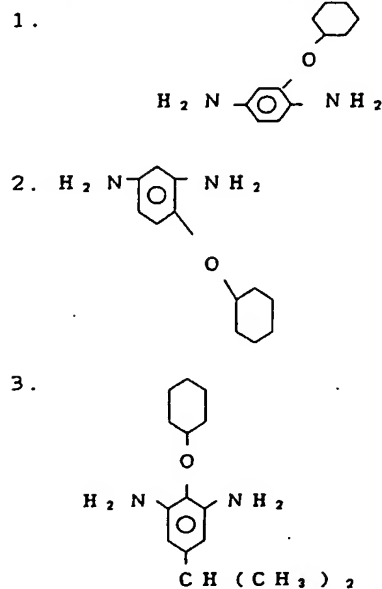
等があげられ、また芳香環と環状置換基が直接結合した結合のみをも表わす。

一般式(Ⅱ)で示される化合物の具体例を下記

にあげる。なお、化合物No.は実施例においても共通に用いる。

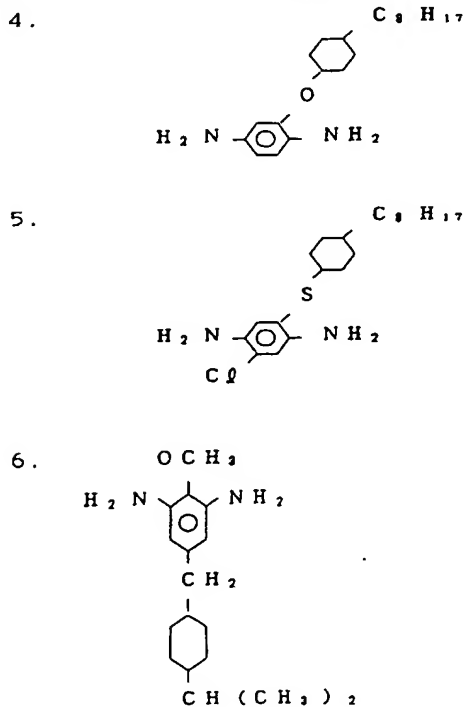
化合物 Na

構造式



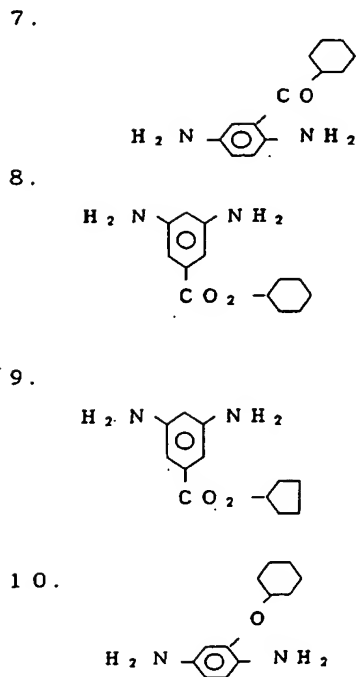
化合物 No.

構造式



化合物 Na

構造式

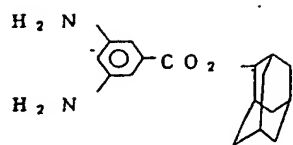


特開平3-179323 (4)

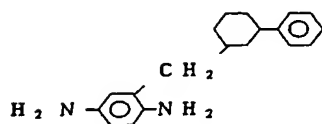
化合物No.

構造式

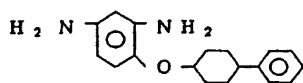
11.



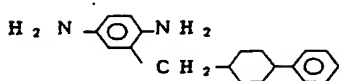
12.



13.



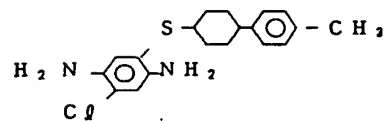
14.



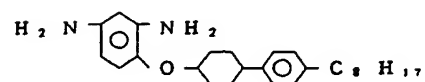
化合物No.

構造式

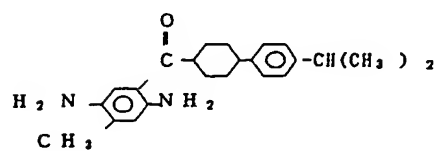
15.



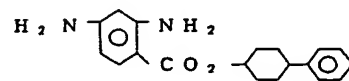
16.



17.



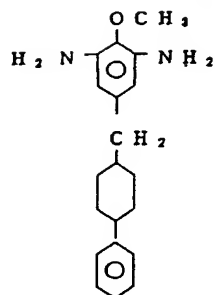
18.



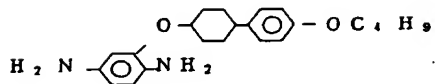
化合物No.

構造式

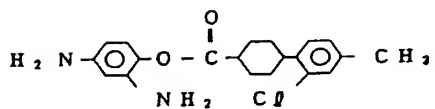
19.



20.



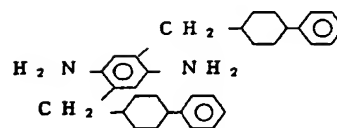
21.



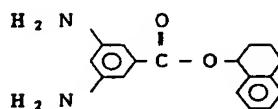
化合物No.

構造式

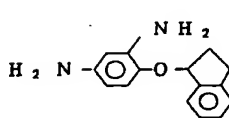
22.



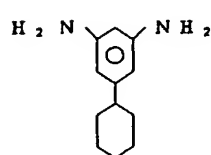
23.



24.



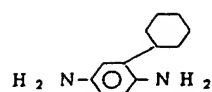
25.



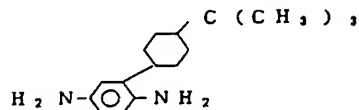
化合物No.

構造式

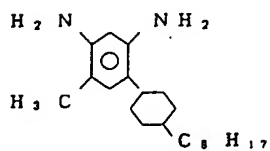
26.



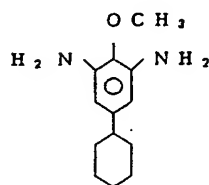
27.



28.



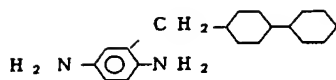
29.



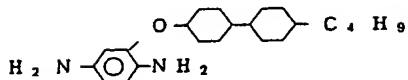
化合物No.

構造式

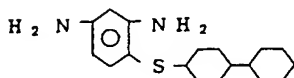
34.



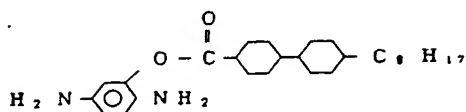
35.



36.



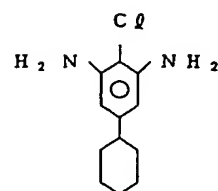
37.



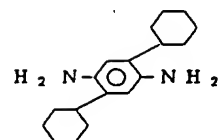
化合物No.

構造式

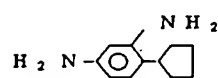
30.



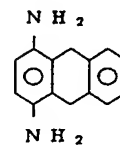
31.



32.



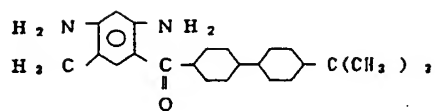
33.



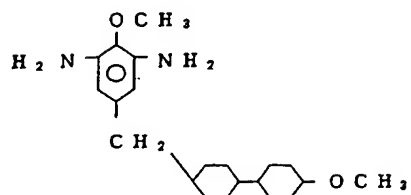
化合物No.

構造式

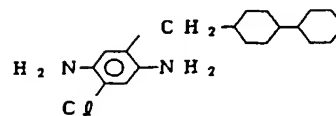
38.



39.



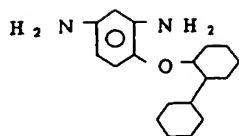
40.



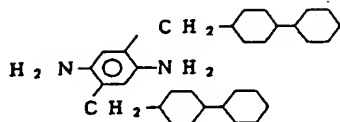
化合物No.

構造式

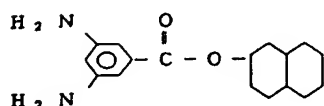
41.



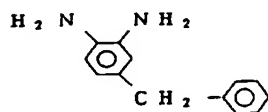
42.



43.



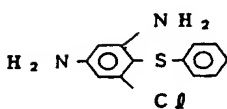
44.



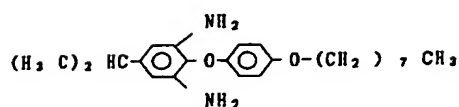
化合物No.

構造式

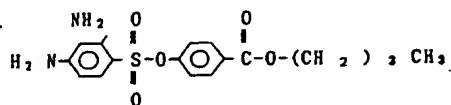
49.



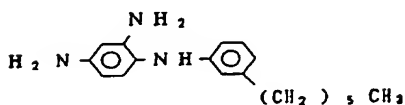
50.



51.



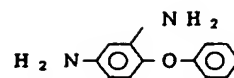
52.



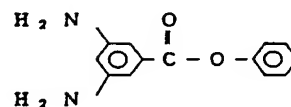
化合物No.

構造式

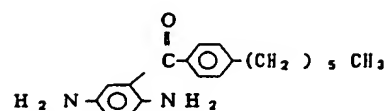
45.



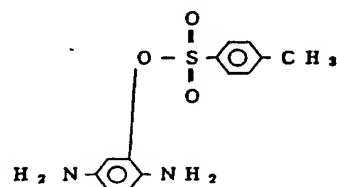
46.



47.



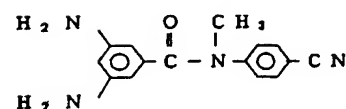
48.



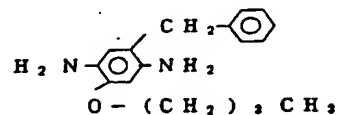
化合物No.

構造式

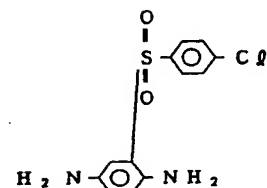
53.



54.



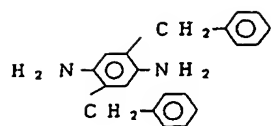
55.



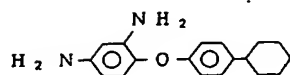
化合物 Na

構造式

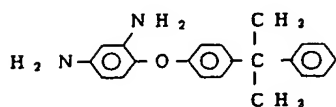
56.



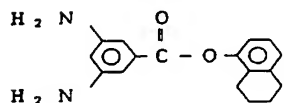
57.



58.



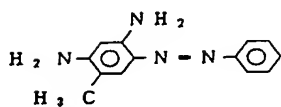
59.



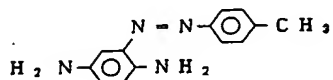
化合物 Na.

構造式

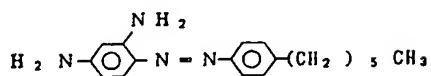
64.



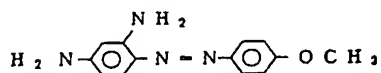
65.



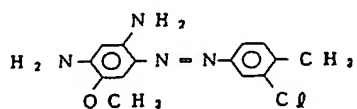
66.



67.



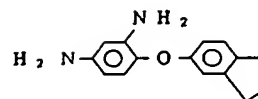
68.



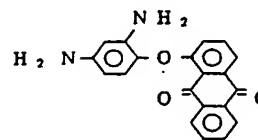
化合物 Na

構造式

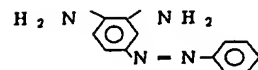
60.



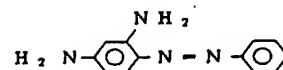
61.



62.



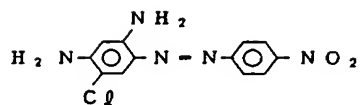
63.



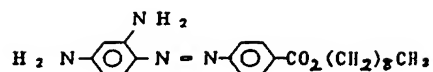
化合物 Na

構造式

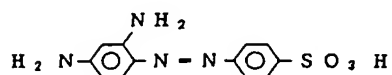
69.



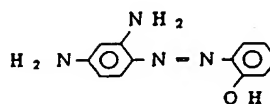
70.



71.



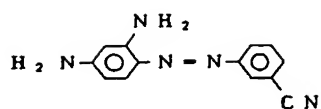
72.



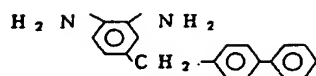
化合物No.

構造式

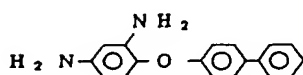
73.



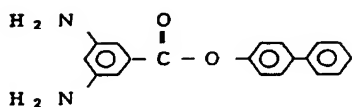
74.



75.



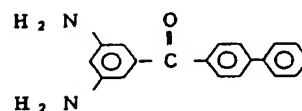
76.



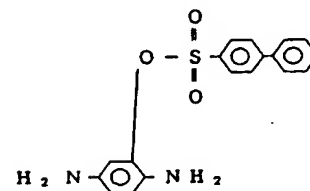
化合物No.

構造式

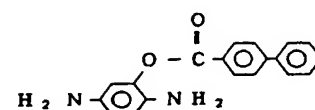
77.



78.



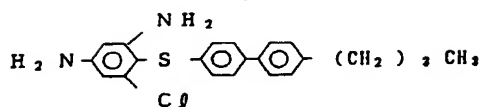
79.



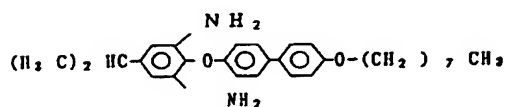
化合物No.

構造式

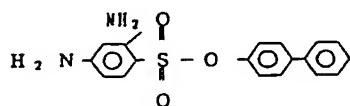
80.



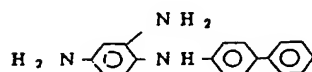
81.



82.



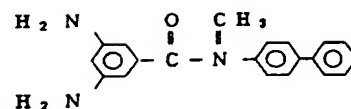
83.



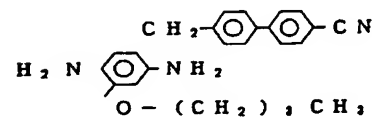
化合物No.

構造式

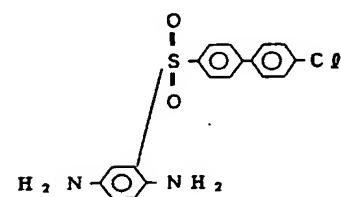
84.



85.



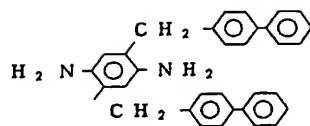
86.



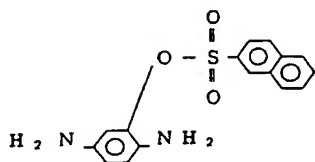
化合物No.

構造式

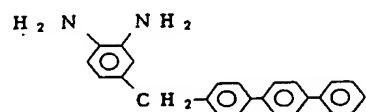
87.



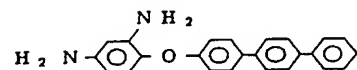
88.



89.



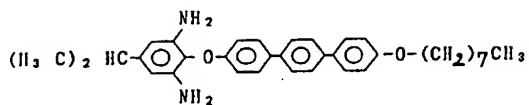
90.



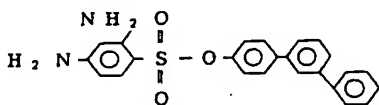
化合物No.

構造式

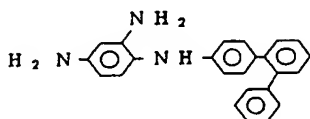
95.



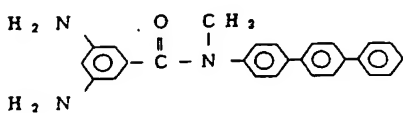
96.



97.



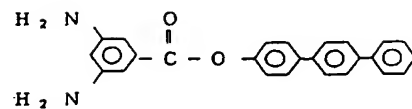
98.



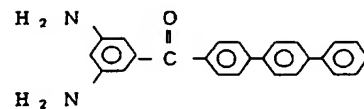
化合物No.

構造式

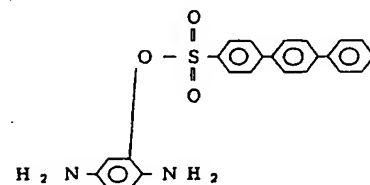
91.



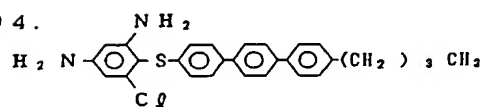
92.



93.



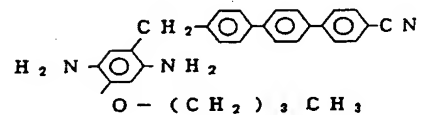
94.



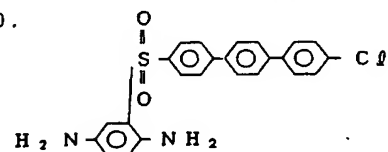
化合物No.

構造式

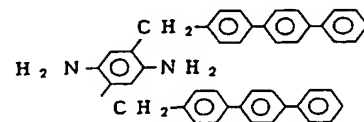
99.



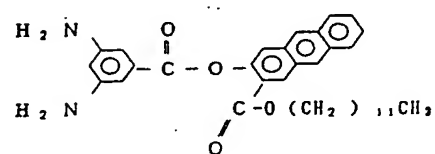
100.



101



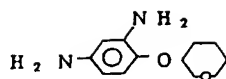
102.



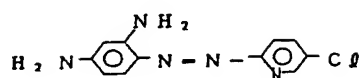
化合物№

構造式

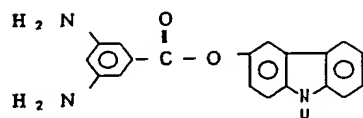
103.



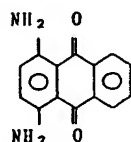
104.



105.



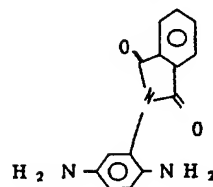
106.



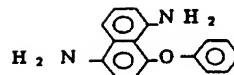
化合物№

構造式

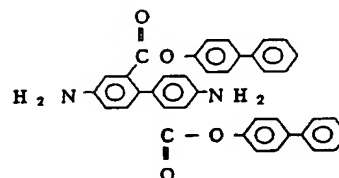
107.



108.



109.



上記の酸無水物及び環状置換基を有する芳香族ジアミンをそれぞれ一種または二種以上を有機溶媒中、無水条件下、好ましくは50℃以下の温度で反応させ、ポリアミド酸の溶液とする。

ここで用いる有機溶媒には、比較的揮散しやすい、生成するポリアミド酸を溶解し得る極性溶媒、例えば、N,Nジメチルホルムアミド、N,Nジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等を用いる。

また、ガラス基板、金属類等との接着性の向上を目的として、反応成分にシランカップリング剤やジアミノシロキサンを併用することも何らさしつかえない。シランカップリング剤としてはγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等があげられる。

ジアミノシロキサンには1,3-ビス(3-ア

ミノプロビル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、α,ω-ビス(3-アミノプロビル)ポリジメチルシロキサン、1,4-ビス(3-アミノプロビルジメチルシリル)ベンゼン等があげられる。

上記の様に得られた本発明のポリアミド酸を含有する液晶配向膜用組成物を使用して配向膜を形成する方法は、下記のとおりである。

つまり、前記ポリアミド酸を有機溶媒中0.1~20重量%溶液として、これをディップ法、スピナー法、スプレー法、印刷法などにより、液晶を構成する電極上に塗布する。塗布後、100~400℃、好ましくは150~250℃で加熱処理して、上記ポリアミド酸を脱水環鎖してポリイミド被膜が得られる。この被膜をラビング処理して、液晶配向膜とされる。液晶配向膜と液晶間のプレチルト角は従来のポリイミド膜では2°以下であったが、本発明の組成物より得られる液晶配向膜では、プレチルト角が高くなり、40°位まで可能となった。本発明のポリアミド酸を含有

する液晶配向膜用組成物はSTBE方式の液晶表示装置に適している。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。
なお実施例中の部とは、重量部を表わす。

実施例 1

N, N-ジメチルアセトアミド45部に化合物No.1のジアミン2.06部を溶解し、窒素雰囲気下、等モルの無水3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2.94部を加え、20~30℃で24時間反応させた。得られたポリアミド酸の溶液にN, N-ジメチルアセトアミドを加え5重量%の溶液を調整して液晶配向膜用組成物とした。これをスピンコーターを用いて、ITOの透明ガラス電極(3cm×3cm厚さ1mm)上に塗布した。塗布後250℃で1時間加熱して脱水閉環させ、わずかに黄味を帯びたポリイミド被膜を形成した。

次にこの被膜をラビング処理した基板の一对を用いて、液晶ZLI-2214、(メルク社製)

を封入して液晶表示装置(厚み6μ)を作成した。プレチルト角を測定したところ5°であった。本装置に電圧を印加して、立ち上がり特性及びコントラストを観察したところ極めて良好であった。

実施例 2~62

実施例1において使用した化合物No.1のジアミン、酸無水物および溶媒のかわりに表1~4に示したものをを用いて、実施例1と同様の操作を行いプレチルト角を測定した。その結果を表1~4に示す。また、いずれの場合においても実施例1と同様良好な立ち上がりとコントラストが観察された。

なお表1~4におけるPMDAは無水ピロメリト酸、BPDAは無水3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、CPDAは無水シクロペンタンテトラカルボン酸、BZDAは無水3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、DMAはN, N-ジメチルアセトアミド、NMPはN-メチルピロリドンを示す。

表 1

実施例	化合物No.	酸無水物	溶媒	プレチルト角(°)
2	1	PMDA	DMA	7
3	2	PMDA	NMP	7
4	4	PMDA	NMP	10
5	6	PMDA	NMP	7
6	7	PMDA	NMP	6
7	8	BPDA	DMA	11
8	9	PMDA	DMA	5
9	11	PMDA	DMA	8
10	12	BPDA	DMA	12
11	13	PMDA	NMP	11
12	15	PMDA	NMP	15
13	17	PMDA	NMP	9
14	18	PMDA	NMP	10
15	23	PMDA	DMA	12
16	25	BPDA	DMA	5
17	26	PMDA	NMP	11

表 2

実施例	化合物No.	酸無水物	溶媒	プレチルト角(°)
18	28	PMDA	NMP	15
19	29	PMDA	NMP	9
20	31	PMDA	NMP	10
21	33	PMDA	DMA	20
22	34	BPDA	DMA	15
23	35	PMDA	NMP	25
24	37	PMDA	NMP	25
25	38	PMDA	NMP	20
26	40	PMDA	NMP	18
27	43	BPDA	DMA	18
28	44	BPDA	DMA	5
29	45	PMDA	NMP	11
30	46	PMDA	NMP	6
31	48	PMDA	NMP	14
32	48	CPDA	DMA	7
33	51	PMDA	NMP	20

表 3

実施例	化合物No.	酸無水物	溶媒	プレチルト角(°)
34	53	PMDA	NMP	15
35	57	PMDA	DMA	10
36	58	PMDA	DMA	10
37	61	PMDA	DMA	14
38	63	BPDA	DMA	5
39	64	PMDA	NMP	8
40	65	PMDA	NMP	12
41	66	PMDA	NMP	15
42	67	PMDA	NMP	10
43	70	PMDA	NMP	20
44	74	BPDA	DMA	25
45	75	PMDA	NMP	17
46	75	BZDA	DMP	14
47	76	PMDA	NMP	18
48	77	PMDA	NMP	20
49	78	PMDA	NMP	30

表 4

実施例	化合物No.	酸無水物	溶媒	プレチルト角(°)
50	83	PMDA	NMP	25
51	88	PMDA	NMP	17
52	89	BPDA	DMA	35
53	90	PMDA	NMP	30
54	91	PMDA	NMP	26
55	92	PMDA	NMP	33
56	93	PMDA	NMP	37
57	98	PMDA	NMP	30
58	102	PMDA	DMA	32
59	104	PMDA	DMA	11
60	105	PMDA	DMA	20
61	106	PMDA	DMA	14
62	107	PMDA	DMA	17

実施例63

N, N-ジメチルアセトアミド45部に化合物No.13のジアミン2.8部及び1.3-ビス(3-アミノプロピル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン0.025部(ジアミン全体の1mol%)を溶解し、窒素雰囲気下、無水ピロメリト酸2.18部を加え、20~30℃で24時間反応させた後、N, N-ジメチルアセトアミドを加え、5重量%のポリアミド酸溶液を調製して液晶配向膜用組成物とした。この組成物を用いて、実施例1と同様にして、ポリイミド被膜を得て、さらに液晶表示装置を作成し、プレチルト角を測定したところ、12°であった。また、実施例1と同様良好な立ち上がりとコントラストが観察された。

実施例64

実施例31において実施例1と同様にして得た反応液にジアミンに対して1mol%の3-アミノプロピルトリエトキシシランを添加して実施例1と同様の操作を行いプレチルト角を測定した。プレ

チルト角は15°で、また、実施例1と同様な良好な立ち上がりとコントラストが観察された。

実施例65

N, N-ジメチルアセトアミド21部に化合物No.75のジアミン4.42部及び4, 4'-ジアミノフェニルエーテル0.8部を溶解し、窒素雰囲気、無水ピロメリト酸2.18部を加え20~30℃で24時間反応させた後、N, N-ジメチルアセトアミドを加え、5重量%のポリアミド酸溶液を調製して液晶配向膜用組成物とした。この組成物を用いて実施例1と同様にして、ポリイミド被膜を得て、さらに液晶表示装置を作成し、プレチルト角を測定したところ、12°であった。また、実施例1と同様良好な立ち上がりとコントラストが観察された。

〔比較例〕

実施例2において、化合物2のジアミンのかわりに4, 4'-ジアミノフェニルエーテルを用いて、実施例2と同様の操作を行いプレチルト角を測定したところ、2°であった。

〔発明の効果〕

本発明の液晶配向膜用組成物を配向制御膜に用いることにより、コントラスト及び視覚特性の優れた液晶表示装置を得ることができる。

以 上

出願人 セイコーエプソン株式会社

出願人 日本カーリット株式会社

代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (他 1 名)

第 1 頁の続き

優先権主張

⑨平 1 (1989) 1 月 10 日 ⑩日本 (J P) ⑪特願 平 1-3243
⑫平 1 (1989) 2 月 3 日 ⑬日本 (J P) ⑭特願 平 1-25079
⑮平 1 (1989) 2 月 3 日 ⑯日本 (J P) ⑰特願 平 1-25080
⑱平 1 (1989) 6 月 13 日 ⑲日本 (J P) ⑳特願 平 1-150085
㉑平 1 (1989) 8 月 9 日 ㉒日本 (J P) ㉓特願 平 1-206550
㉔平 1 (1989) 8 月 11 日 ㉕日本 (J P) ㉖特願 平 1-208883
㉗平 1 (1989) 9 月 22 日 ㉘日本 (J P) ㉙特願 平 1-247564

⑫発 明 者 海 老 沢 誠 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO,